

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-321313

(43)Date of publication of application : 11.11.2003

(51)Int.Cl.

A01N 59/16
A01N 25/04
A01N 25/06
A01N 59/00
A01N 59/06
A01N 59/14
A61L 2/08
A61L 2/10
A61L 2/16
A61L 2/22
A61L 9/00
A61L 9/04
A61L 9/20
B01J 35/02
C02F 1/30
C02F 1/32
C02F 1/72

(21)Application number : 2003-052074

(71)Applicant : NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED
INDUSTRIAL & TECHNOLOGY

(22)Date of filing : 27.02.2003

(72)Inventor : NONAMI TORU

(30)Priority

Priority number : 2002050755 Priority date : 27.02.2002 Priority country : JP

(54) STERILIZING SYSTEM BY ULTRAVIOLET/VISIBLE LIGHT-ACTIVE CATALYST

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a sterilizing system using an ultraviolet/visible light-active catalyst.

SOLUTION: An antibacterial/antifungal agent containing a photocatalyst typified by titanium dioxide and a solid peroxide and having photocatalytic activity under ultraviolet/visible light, a sterilizing method in which bacterial/ fungi existing in a water system or the atmospheric system are removed by using the antibacterial/antifungal agent and a sterilizing device in which the antibacterial/antifungal agent is combined with a photoirradiation device are provided.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.11.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-321313

(P2003-321313A)

(43) 公開日 平成15年11月11日 (2003. 11. 11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
A 0 1 N 59/16		A 0 1 N 59/16	Z 4 C 0 5 8
25/04	1 0 2	25/04	1 0 2 4 C 0 8 0
25/06		25/06	4 D 0 3 7
59/00		59/00	A 4 D 0 5 0
59/06		59/06	Z 4 G 0 6 9
審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2003-52074 (P2003-52074)

(22) 出願日 平成15年2月27日 (2003. 2. 27)

(31) 優先権主張番号 特願2002-50755 (P2002-50755)

(32) 優先日 平成14年2月27日 (2002. 2. 27)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 301021533

独立行政法人産業技術総合研究所

東京都千代田区霞が関1-3-1

(72) 発明者 野浪 亨

愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ケ

洞2266番地の98 独立行政法人産業技術総

合研究所中部センター内

(74) 代理人 100102004

弁理士 須藤 政彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 紫外・可視光活性触媒による滅菌システム

(57) 【要約】

【課題】 紫外・可視光活性触媒による滅菌システムを提供する。

【解決手段】 二酸化チタンに代表される光触媒と固体状の過酸化物を含むことを特徴とする紫外・可視光下で光触媒活性を有する抗菌・抗カビ剤、前記の抗菌・抗カビ剤を用いて、水系又は大気系に存在する細菌・カビ類を除去することを特徴とする除菌方法、及び前記の抗菌・抗カビ剤を光照射装置を組み合わせたことを特徴とする除菌装置。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 二酸化チタンに代表される光触媒と固体状の過酸化物を含むことを特徴とする紫外・可視光下で光触媒活性を有する抗菌・抗カビ剤。

【請求項2】 二酸化チタンが、ルチル型である請求項1記載の抗菌・抗カビ剤。

【請求項3】 二酸化チタンの粒径が、50nm以下のルチル結晶である請求項1記載の抗菌・抗カビ剤。

【請求項4】 過酸化物が、粉末状の無機過酸化物である請求項1記載の抗菌・抗カビ剤。

【請求項5】 過酸化物が、水難溶性である請求項1記載の抗菌・抗カビ剤。

【請求項6】 二酸化チタンが、リン酸カルシウムで被覆されている請求項1記載の抗菌・抗カビ剤。

【請求項7】 リン酸カルシウムが、光活性（光酸化機能）を有するものである請求項6記載の抗菌・抗カビ剤。

【請求項8】 上記抗菌・抗カビ剤が、キレート成分を含む請求項1記載の抗菌・抗カビ剤。

【請求項9】 キレート成分が、ケイ酸塩、リン酸塩、リン酸、クエン酸の群から選択される1種又は2種以上である請求項8記載の抗菌・抗カビ剤。

【請求項10】 請求項1から9のいずれかに記載の抗菌・抗カビ剤を用いて、水系又は大気系に存在する細菌・カビ類を除去することを特徴とする除菌方法。

【請求項11】 請求項1から9のいずれかに記載の抗菌・抗カビ剤を被覆したことを特徴とする紫外・可視光下で抗菌・抗カビ作用を有する物品。

【請求項12】 請求項1から9のいずれかに記載の抗菌・抗カビ剤を照射装置を組み合わせたことを特徴とする除菌装置。

【請求項13】 請求項1から9のいずれかに記載の抗菌・抗カビ剤を含むことを特徴とする紫外・可視光下で抗菌・抗カビ作用を有するスプレー用液剤。

【請求項14】 請求項13に記載の液剤を噴霧装置に収容したことを特徴とする除菌用器具。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、紫外・可視光活性触媒による滅菌システムに関するものであり、更に詳しくは、二酸化チタンに過酸化物を混合して複合化した紫外及び可視光下で高い光触媒活性を有する新しい光触媒複合体を用いた除菌方法及びその装置に関するものである。本発明は、例えば、医療用具、衣類、食器などの物品に付着した菌や、大気中又は水中に浮遊する菌及びカビの除去、室内における汚染菌の除去などに有用である。

【0002】

【従来の技術】 従来、二酸化チタンなどの光触媒に他の機能性材料を混合して光触媒機能と他の機能を複合化し

た複合光触媒材料に関する研究成果が種々報告されている。これらのうち、まず、アパタイトを被覆した二酸化チタン光触媒粒子に関するものとして、以下のものがあげられる。

1) 特願平9-63867「環境浄化材料およびその製造方法」

2) T. Nonami, . Apatite formation on TiO₂ photocatalyst in a pseudo body solution, Material Research Bulletin, 33, 125-131 (1998)

3) 野浪 亨、アパタイトを被覆した二酸化チタン光触媒、エコインダストリー、3、5-13 (2000)

上記のものは、アパタイトを被覆した二酸化チタンに関するものであり、上記文献では、アパタイトの被覆方法や塗料化方法、更に、その抗菌性や防汚、空気清浄、水処理特性などについて提案されている。

【0003】 また、上記複合化粒子を用いた抗菌及び歯の漂白に関するものとして、以下のものがあげられる。

4) 特願平9-27650「二酸化チタン光触媒による変色歯牙漂白法」

5) 特願平11-155453「ホームブリーチング用漂白剤」

6) 野浪 亨、石橋卓郎、近藤治、二酸化チタン光触媒によるホワイトニングと安全性試験、日本歯科審美学会、Vol. 13, No. 2, 47-51 (2001)

これらは、光触媒による歯の漂白に関するものであり、上記文献には、漂白溶液の組成や漂白方法、照射用ランプやシステム等について報告されており、400nmの光を照射すること等が提案されている。

【0004】 更に、複合化材料を用いた物品の洗浄剤に関するものとして、本発明者らは、歯科用製品の脱臭汚染防止用組成物、洗浄材、コンタクトレンズ洗浄・消毒・保存剤組成物及び洗浄・消毒・保存容器、歯科補綴物洗浄システム、及び入浴剤組成物等を開発し、先に、特許出願をした。上記のものは、光触媒による入れ歯やコンタクトレンズの洗浄、風呂の水浄化に関するものであり、上記文献では、抗菌剤としての利用も提案されている。しかし、過酸化物に関しては何も提案されていない。その他、光酸化活性のある化合物に関するものとして、本発明者らは、環境保全材料光活性を有する化合物及びその用途等を開発し、先に、特許出願をした。

【0005】 一般に、保健衛生やクリーンな環境条件の確保などの観点から、ヒトの出入りする活動空間、住空間における細菌やカビなどによる微生物汚染の問題が深刻化する傾向にあり、近年、それらの問題に対する対応策として、これらの空間における簡便かつ有効な滅菌あるいは除菌システムの確立が強く求められている。例えば、医療現場においては、大腸菌や一般細菌、MRSA

等による院内感染が深刻な問題になっている。またプールや風呂でもレジオネラ菌などによる汚染が問題となっている。特に手術用器具など医療用具の滅菌には現在、エチレンオキシドガスやオートクレーブ（高圧蒸気滅菌）による方法が一般的に多く用いられている。しかしながら、これらの方法は、１）装置が高価である、２）金属部の錆や器具の劣化がある、３）人体に対する危険性がある、４）滅菌処理そのものに時間がかかりコストが高い、などの問題も多い。

【0006】例えば、エチレンオキシドガス滅菌では、熱を加えないで滅菌できるため熱耐性のないプラスチックなどの滅菌に適しているが、使用ガスの発ガン性や可燃性、運用コストなどに欠点があり、環境問題等からそれらの使用は制限される傾向にある。また、オートクレーブ滅菌は、熱に耐性のある金属等には有効であるが、錆の発生等による器具の劣化などの問題がある。他に、薬剤による滅菌方法もあるが、これらの方法も安全性や確実性に問題があり、更に滅菌処理による耐性菌の発生などの問題点もある。薬剤にはグルタールやエタノール、フェノール等による方法があるが、いずれも毒性や副作用等人体に与える影響があり安全で確実な方法とは言えない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】このような状況の中で、本発明者は、上記従来技術に鑑みて、上記従来技術における諸問題を確実に解消することが可能な新しい滅菌システムを開発することを目標として鋭意研究を積み重ねた結果、二酸化チタンに代表される光触媒に過酸化物を混合して複合化した新しい紫外・可視光活性触媒を用いることにより所期の目的を達成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明は、上記複合材料による滅菌方法及びその装置を提供することを目的とするものである。また、本発明は、紫外・可視光下で高い光触媒反応を示す紫外・可視光活性触媒を用いて、気体中又は水中に浮遊する細菌、カビを除去する方法及びその装置を提供することを目的とするものである。更に、本発明は、例えば、医療用具、衣類、食器などに付着した菌やカビを簡便かつ有効に除去することを可能とする滅菌システムを提供することを目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するための本発明は、以下の技術手段から構成される。

（１）二酸化チタンに代表される光触媒と固体状の過酸化物を含むことを特徴とする紫外・可視光下で光触媒活性を有する抗菌・抗カビ剤。

（２）二酸化チタンが、ルチル型である前記（１）記載の抗菌・抗カビ剤。

（３）二酸化チタンの粒径が、50nm以下のルチル結晶である前記（１）記載の抗菌・抗カビ剤。

（４）過酸化物が、粉末状の無機過酸化物である前記

（１）記載の抗菌・抗カビ剤。

（５）過酸化物が、水難溶性である前記（１）記載の抗菌・抗カビ剤。

（６）二酸化チタンが、リン酸カルシウムで被覆されている前記（１）記載の抗菌・抗カビ剤。

（７）リン酸カルシウムが、光活性（光酸化機能）を有するものである前記（６）記載の抗菌・抗カビ剤。

（８）上記抗菌・抗カビ剤が、キレート成分を含む前記（１）記載の抗菌・抗カビ剤。

（９）キレート成分が、ケイ酸塩、リン酸塩、リン酸、クエン酸の群から選択される１種又は２種以上である前記（８）記載の抗菌・抗カビ剤。

（１０）前記（１）から（９）のいずれかに記載の抗菌・抗カビ剤を用いて、水系又は大気系に存在する細菌・カビ類を除去することを特徴とする除菌方法。

（１１）前記（１）から（９）のいずれかに記載の抗菌・抗カビ剤を被覆したことを特徴とする紫外・可視光下で抗菌・抗カビ作用を有する物品。

（１２）前記（１）から（９）のいずれかに記載の抗菌・抗カビ剤を光照射装置を組み合わせたことを特徴とする除菌装置。

（１３）前記（１）から（９）のいずれかに記載の抗菌・抗カビ剤を含むことを特徴とする紫外・可視光下で抗菌・抗カビ作用を有するスプレー用液剤。

（１４）前記（１３）に記載の液剤を噴霧装置に収容したことを特徴とする除菌用器具。

【0010】

【発明の実施の形態】次に、本発明について更に詳細に説明する。本発明は、上記複合材料を用いた除菌・滅菌システムに係るものであり、好適には、複合光触媒粒子であるアパタイトを被覆した二酸化チタン光触媒と過酸化物等を混合した複合材料を用いることにより効果的に、かつ安全に、除菌・滅菌するシステムに係るものである。本発明は、二酸化チタンと過酸化物を複合化することにより、その相乗効果によって活性酸素の発生量が増大し、抗菌・抗カビ活性を発現させることを可能とするものである。上記複合材料は、特に可視光部分での活性が発現し、かつ紫外光部の活性が劣化しないことを特徴としている。上記複合材料を含む溶液で細菌やウイルスは数秒程度で滅菌できる。特に光触媒ではその滅菌メカニズムから耐性菌ができないと考えられ注目されている。そこで、本発明では、細菌等の吸着・分解機能に優れたナノ複合材料を作製すると同時に、光触媒を効率的に活性化するための照射用ランプを組み合わせた新しい滅菌システムを提案する。本発明では、アパタイトを被覆した二酸化チタン、特に光活性のあるアパタイトを被覆した二酸化チタンを用いることにより顕著な滅菌効果が得られる。この場合、アパタイトは細菌やウイルスの吸着機能に優れるため必ずしも光が当たらなくても細菌

を除去することが出来る。光活性のあるアパタイトではアパタイトそのものが分解するためより効果的である。

【0011】本発明は、二酸化チタンに代表される光触媒と過酸化物を混合し、それらを複合化してなる紫外及び可視光領域で光触媒活性を示す新規な複合光触媒材料を用いた除菌・滅菌システムに係るものである。本発明においては、上記二酸化チタンに代表される光触媒として、二酸化チタン系光触媒、及び他の酸化物半導体系光触媒が用いられるが、好適には、二酸化チタン系光触媒が用いられる。この二酸化チタン系光触媒は、光触媒活性があればアナタース型でも可視光により反応するルチル型でも良く、ブルッカイト型でも良い。当該二酸化チタンとしては、通常的光触媒用の二酸化チタンで良いが、好ましくはルチル型や顔料用の二酸化チタンが用いられる。上記二酸化チタンの粒径は、好ましくは50nm以下であり、更に好ましくは1nmから数nmである。また、上記光触媒としては、他の酸化物半導体で光触媒活性があるものでも良く、これらの例として、例えば、酸化亜鉛、炭化けい素、二硫化モリブデン、酸化第二鉄、酸化第二インジウム、三酸化タングステン等が例示される。

【0012】これらを更に詳細に説明すると、上記二酸化チタンの結晶系としては、アナタース型、ルチル型、ブルッカイト型、あるいは非晶質のいずれでも良いが、好ましくはルチル型である。その形状は、10ミクロン以下、好ましくは500nm以下、より好ましくは50nm以下である。また、上記光触媒の形状は粉末でも薄膜でも良い。これらの光触媒は、最終的には、薄膜、ゾルゲル膜、スッパタ膜、塗料膜、あるいは焼結物など、適宜の形態で用いられる。二酸化チタンの配合量は、0.001wt%～99wt%、より好ましくは0.01wt%～5wt%、更に好ましくは0.01wt%～1wt%、である。

【0013】次に、本発明では、上記二酸化チタンにリン酸カルシウムを被覆することが好ましい。上記二酸化チタンにリン酸カルシウムを被覆する場合、リン酸カルシウムとして、例えば、アパタイト、リン酸8カルシウム、リン酸4カルシウム、リン酸3カルシウムなどが用いられる。しかし、これらに限らず、リン酸イオン及びカルシウムイオンからなるものであって、有機物吸着性を有するものであれば同様に使用することができる。上記アパタイトとしては、水酸アパタイト、炭酸アパタイト、フッ化アパタイトなどが用いられる。

【0014】更に、本発明では、光活性のあるリン酸カルシウムで二酸化チタンを被覆することができる。このようなリン酸カルシウムとして、光活性（光酸化機能）を有する、 $A_x(BO_y)_zX$ で表される化合物（AはCa、Co、Ni、Cu、Al、La、Cr、Fe、Mgなどの各種の金属原子のうちの一つ以上、BはP、Sなどの原子のうちの一つ以上、そしてXは、OH、ハロゲ

ン原子（例えば、F、Cl）、 CO_3 などのうち一つ以上からなる）が一個以上からなる化合物が用いられる。この場合、好適には、 $A_x(BO_y)_zX$ が一個以上からなる化合物が部分的に付着した二酸化チタンなどの光触媒が例示される。

【0015】上記リン酸カルシウムは、例えば、 $A_x(BO_y)_zX$ が一個以上からなる化合物のみが集合して構成されていても良いし、結晶質でも良いし、非晶質でも良い。結晶質の場合は、アパタイト、リン酸3カルシウム、リン酸8カルシウム等のリン酸カルシウム結晶でも良い。上記 $A_x(BO_y)_zX$ が一個以上からなる化合物については、 $A_x(BO_y)_zX$ が一個以上からなる化合物の大きさは0.01nmから50ミクロンが好ましく、更に好ましくは0.1nmから10nmである。この場合、二酸化チタンの表面の1から99%が $A_x(BO_y)_zX$ が一個以上からなる化合物で覆われていることが好ましい。

【0016】上記 $A_x(BO_y)_zX$ が一個以上からなる化合物は、擬似体液中に何も入れなければ溶液中に生成したクラスター $A_x(BO_y)_zX$ が集合して生成する。この擬似体液は、例えば、NaCl、NaHCO₃、KCl、K₂HPO₄・3H₂O、MgCl₂・6H₂O、CaCl₂とNa₂SO₄あるいはNaF、FeSO₄、FeCl₃などを、水に溶かすことで調製される。また、HClや(CH₂OH)₃CNH₂等によりpHを7～8、特に7.4に調整することが好ましい。

【0017】本発明に用いられる擬似体液の組成としては、例えば、Na⁺ 120～1000mM、K⁺ 1～200mM、Ca²⁺ 0.5～100mM、Mg²⁺ 0.5～50mM、Cl⁻ 80～2000mM、HCO₃⁻ 0.5～300mM、HPO₄²⁻ 1～200mM、SO₄²⁻ 0.1～200mM、F⁻ 0～5mM、Fe、Cr、Zr、Al等の金属イオン一種以上が0.1～20mM、が例示されるが、上記のものに制限されるものではない。上記組成の場合、これより濃度が薄いと $A_x(BO_y)_zX$ が一個以上からなる化合物の析出に時間がかかり、これより濃度が高いと $A_x(BO_y)_zX$ が一個以上からなる化合物の析出が急激に起こって、形状や粒径の制御が難しくなる。

【0018】本発明は、二酸化チタンに代表される光触媒と固体状の過酸化物を含むことを最大の特徴としている。本発明において、過酸化物としては、好適には、過炭酸塩、過リン酸塩、過硫酸塩、過酸化カルシウム、過酸化マグネシウム、過酸化尿素などが例示される。これらは、好ましくは粉末の形態で用いられる。本発明では、好適には、上記二酸化チタンに代表される光触媒と上記過酸化粉末を適宜混合することによりこれらを複合化することができる。上記過酸化物の配合割合は、0.1wt%～99wt%、より好ましくは10wt%

ー7.0wt%である。本発明においては、好適には、キレート成分が配合される。それらの例として、ケイ酸塩、リン酸塩、リン酸、クエン酸が例示される。これらのうち、ケイ酸塩としては、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸マグネシウムナトリウムなどが例示される。これらの配合割合は、0.01wt%ー10wt%、より好ましくは0.1wt%ー5wt%である。

【0019】リン酸塩としては、リン酸塩、縮合リン酸塩が使用され、これらの例として、オルトリン酸、リン酸、ピロリン酸、トリポリリン酸などのナトリウム塩、カリウム塩、ピロリン酸4ナトリウムなどが例示される。リン酸としては、リン酸、ピロリン酸、ポリリン酸、トリポリリン酸、酢酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、ギ酸、グルコン酸、ケイ酸、コハク酸、シュウ酸、ソルビン酸、塩酸、硫酸、乳酸、葉酸、酪酸等が例示される。これらの混合割合は、0ー90wt%、より好ましくは5ー50wt%である。クエン酸の混合割合は、0ー70wt%、より好ましくは10ー50wt%である。

【0020】本発明では、照射光は、使用しなくても良いが、照射光としては、好ましくは太陽光（窓越しでも可）、蛍光灯、ブラックライト、UV、キセノン、メタルハライド、ハロゲン等の500nm以下の光を含むものが例示される。本発明において、好適に使用し得る光照射の光源としては、太陽光、蛍光灯、発光ダイオード、UVライト、ブラックライト、半導体レーザ、白熱灯、石英ランプ、水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ、白熱灯、ハロゲンランプ、冷陰極ランプ等が例示される。

【0021】次に、照射用ランプ等を有する滅菌システムについて説明すると、本発明の装置は、上記複合材料を液剤として収容する容器部とこれに光を照射する光照射装置とを構成要素として有する。上記容器部は、例えば、医療用具を上記液剤に浸漬して光照射できるものであれば良く、その具体的な形状、構造等は使用目的、滅菌対象の物品の種類等に応じて適宜設計することができる。また、上記光照射装置は、上記照射光を照射できるものであれば良く、その種類は特に制限されない。本発明の装置は、上記容器部、光照射装置の他に、上記容器部の蓋材、液剤の混合・攪拌手段など適宜の手段を付加的に配置することができる。

【0022】装置の例としては、例えば、直径10ー30センチで深さ5ー20センチ程度の水槽にランプを付した蓋をかぶせて使用するものが例示される。蓋に付したランプとしては、青色LED、ハロゲンランプ、ブラックライト、蛍光灯などが例示される。この装置に医療用のピンセットやドリルなどの手術器具を入れて、蓋をして光を当てることで滅菌処理が実施される。処理時間は5分から60分程度である。これに洗浄剤の粉末を水に対して1%から0.01%入れて洗浄用の溶液とす

る。光は光量として0.1mW/cm²以上が好ましく、1mW/cm²程度が理想的である。

【0023】本発明により、従来のオートクレーブ等による1時間から数時間必要な方法に対して、5から10分程度の短時間で処理することができる。ランプはコストの安いブラックライトやハロゲンランプ、また汚染が少ない場合には蛍光灯を用いることができる。本発明により、簡便な操作で大腸菌やMRSA、レジオネラ菌の滅菌ができる。また、本発明は、上記複合材料を液剤として噴霧用スプレーなどに収容し、上記複合材料の水溶液などを空気中や建材、家具、医療設備、食器などに噴霧するためのスプレー缶や噴霧装置を提供する。これらの装置を用いて、空気中などに浮遊する細菌や、家具や装置、壁、床などに付着する細菌やウイルスに複合材料を噴霧することで除菌を行うことができる。

【0024】本発明により、二酸化チタン（リン酸カルシウムを被覆したものが好ましい）に過酸化物を複合化した複合材料、及び当該複合材料と照射装置を組み合わせた医療用具、食器、衣類などの物品の滅菌用システムが提供される。本発明の利用分野としては、例えば、医療用具、衣類、食器などに付着した菌や大気中や水中に浮遊する菌、カビの除去があげられるが、これらに制限されるものではない。

【0025】

【作用】本発明は、従来の滅菌方法に比べて、1) 短時間で安価に滅菌できる、2) 人体に対する害がない、3) オートクレーブなどに比べて装置が小型化できコストが安い、などの利点を有する。本発明の滅菌システムを用いて、例えば、手術器具や歯科用ドリル等の医療用具の滅菌システムを光触媒や複合光触媒であるアパタイトを被覆した二酸化チタン光触媒粒子と過酸化物の複合材料と照射ランプにより構築することができ、これにより、簡単に、安全に、安価で短時間（5ー10分程度）で細菌、カビなどを滅菌することができる。本発明の抗菌・抗カビ剤の有効成分である複合材料は、上記複合材料にリン酸等の酸を混合することにより光照射時に顕著な活性酸素発生量の増大が見られ抗菌に高い効果があり、特に可視光での活性が発現するため、紫外・可視光トータルでの高い活性が得られる。

【0026】

【実施例】次に、実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例によって何ら限定されるものではない。

試験例 1

（混合方法に関する試験）混合は基本的に二酸化チタンと過酸化物をまず混ぜて乳鉢等で行う。ルチル型の二酸化チタンでは混ぜた直後から黄色みを帯びはじめるが、10分から15分程度で更に変色が強くなり、黄色に変わる。アナターズ型の場合や、最終的に活性が少ない二酸化チタンでは、混合後すぐには変色せず、混合を30

分程度続けるとようやく黄色に着色する。混合は、乳鉢の他にも、例えば、ボールミル、サンドミル、スターラー等の一般的に工業的に用いる混合装置で行うことができる。混合を十分行わない場合は、二酸化チタンと過酸化物の接触が不十分になり、グラフのような可視光化と活性化が起こらない。また、黄色への変色も十分起こらない。また、すべての試薬を一度に混合したり、順番を違えた場合は、pHがアルカリ性に振れ、効果が少ない。混合は、水の存在下でも同様にできる。

【0027】本試験例では、二酸化チタンと過酸化物の混合方法による作用効果の違いを調べた。

A：過ホウ酸ナトリウムを3g； B：トリポリリン酸ナトリウムを2g，メタケイ酸ナトリウムを0.5g，ケイ酸マグネシウムを0.04g； D：クエン酸を2.5g； C：MT-150A（テイカ社、ルチル型二酸化チタン）を0.03g、準備し、まず、AとCを粉末の状態で乳鉢でよく混合した。15分程度混合すると黄色に着色し、可視光応答性及び活性化したことがわかった。これに、BとDを加え、よく振り混ぜた。この粉末を水に溶かし、1リットルにした。このとき、pHは4.34であった。この水溶液を3ccとり、10ppmになるようにメチレンブルー粉末を加えた。次いで、ブラックライト6Wを照射した。その結果、メチレンブルーは、5分で2ppmに10分で0ppmになった。

【0028】比較例として、A～Dを混合した。pHは5.6であった。この水溶液を3ccとり、10ppmになるようにメチレンブルー粉末を加えた。次いで、ブラックライト6Wを照射した。その結果、メチレンブルーは、5分で6ppmに10分で4ppmであり、上記成分の混合方法によって差があることがわかった。

【0029】試験例2

A：過ホウ酸ナトリウムを2g； B：トリポリリン酸ナトリウムを1g，メタケイ酸ナトリウムを0.5g，ケイ酸マグネシウムを0.04g； D：クエン酸を2g； C：MT-150Aを0.03g、準備し、まず、AとCを粉末の状態で乳鉢でよく混合した。15分程度混合すると黄色に着色し、可視光応答性及び活性化したことがわかった。これに、BとDを加え、よく振り混ぜた。この粉末を水に溶かし、1リットルにした。このとき、pHは4.4であった。この水溶液を3ccとり、10ppmになるようにメチレンブルー粉末を加えた。次いで、ブラックライト6Wを照射した。その結果、メチレンブルーは、5分で1ppmに8分で0ppmになった。

【0030】試験例3

A：過ホウ酸ナトリウムを3g； B：トリポリリン酸ナトリウムを2g，メタケイ酸ナトリウムを0.5g，ケイ酸マグネシウムを0.04g； D：クエン酸を2.5g； C：AMT-100（テイカ社、アナター

ゼ型二酸化チタン）を0.03g、準備し、まず、AとCを粉末の状態で乳鉢でよく混合した。15分程度混合しても黄色にならないが、30分程度で黄色に着色し、可視光応答性及び活性化したことがわかった。これにBとDを加え、よく振り混ぜた。この粉末を水にとかし、1リットルにした。このとき、pHは4.4であった。この水溶液を3ccとり、10ppmになるようにメチレンブルー粉末を加えた。次いで、ブラックライト6Wを照射した。その結果、メチレンブルーは、5分で9ppmに、10分で6ppmになった。

【0031】試験例4

A：過ホウ酸ナトリウムを3g； B：トリポリリン酸ナトリウムを2g，メタケイ酸ナトリウムを0.5g，ケイ酸マグネシウムを0.04g； D：クエン酸を2.5g； C：MT-150A（アパタイトを被覆したもの）を0.03g、準備し、まず、AとCを粉末の状態で乳鉢でよく混合した。10分程度混合すると黄色に着色し、可視光応答性及び活性化したことがわかった。これにBとDを加え、よく振り混ぜた。この粉末を水に溶かし、1リットルにした。このとき、pHは4.34であった。この水溶液を3ccとり、10ppmになるようにメチレンブルー粉末を加えた。次いで、ブラックライト6Wを照射した。その結果、メチレンブルーは、3分で2ppmに7分で0ppmになった。

【0032】試験例5

A：過ホウ酸ナトリウムを0.01g； B：トリポリリン酸ナトリウムを1g，メタケイ酸ナトリウムを0.5g，ケイ酸マグネシウムを0.04g； D：クエン酸を1g； C：MT-150Aを0.03g、準備し、AとCに水50ccを加え、乳鉢でよく混合した。15分程度混合すると黄色に着色し、可視光応答性及び活性化したことがわかった。これにBとDと水50ccを加え、よく振り混ぜた。このとき、pHは1.9であった。この水溶液を3ccとり、10ppmになるようにメチレンブルー粉末を加えた。次いで、ブラックライト6Wを照射した。その結果、5分で3ppmに10分で1ppmになった。

【0033】実施例1

（1）複合光触媒材料の調製

過硼酸ナトリウム3%、アパタイトを被覆した二酸化チタン（テイカ（株）製、MT150A、ルチル、15nm）0.02%、クエン酸1%、ピロリン酸2%を混合した複合材料を調製した。

（2）水溶液中の細菌の培養試験

大腸菌（*Escherichia coli* IAM 12119）をLB液体培地で37℃、一晚培養した後、20倍希釈となるようにしてLB液体培地で更に37℃、1.5時間培養して対数増殖期の菌体懸濁液を得た。この菌液を菌濃度が 10^3 個/mLとなるようにPBS中に加え、上記複合光触媒材料を添加した。これ

を、各々、暗所及びブラックライト照射下におき、0、1、3、5、8及び10時間後にサンプリングし、PBSで所定の濃度に希釈した液1mLをフィルム状培地（ベトリフィルムACプレート、3M製）に接種し、37℃、24時間培養後、菌数を測定した。その結果を表1に示す。また、同様にMRSA菌について試験した結

果を表2に示す。更に、アパタイト/ TiO_2 の量を増やして大腸菌について同様に試験した結果を表3に示す。

【0034】

【表1】

コロニー数				
	当初	1時間後	3時間後	6時間後
暗所				
ブランク	1000	1000	900	900
0.1%	1000	300	100	0
1%	1000	0	0	0
蛍光灯				
ブランク	1000	900	900	900
0.1%	1000	100	50	0
1%	1000	0	0	0
ブラックライト				
ブランク	1000	700	600	500
0.015%	1000	100	0	0
0.1%	1000	0	0	0
1%	1000	0	0	0

【0035】

【表2】

コロニー数				
	当初	1時間後	3時間後	6時間後
暗所				
ブランク	1000	1000	900	900
0.1%	1000	400	200	0
1%	1000	0	0	0
蛍光灯				
ブランク	1000	900	900	900
0.1%	1000	200	50	0
1%	1000	0	0	0
ブラックライト				
ブランク	1000	700	600	500
0.01%	1000	100	0	0
0.1%	1000	0	0	0

【0036】

【表3】

ハロゲンランプ照射 (400から500 nm) 400mW/cm²

	当初	1時間後	3時間後	5時間後	8時間後	10時間後
過炭酸ナトリウム 3 ppm	1500	800	100	0	0	
過炭酸ナトリウム 3 ppm+MT150A 0.3 ppm	1800	900	200	0	0	
過炭酸ナトリウム 3 ppm+MT150A 1 ppm	1500	800	50	0	0	
過炭酸ナトリウム 3 ppm+MT150A 3 ppm	1600	300	0	0	0	
なし	2000	2300	1800	1800	1900	1700

【0037】 その結果、表1に示されるように、大腸菌は暗所でも過酸化水素から発生するOHラジカルにより滅菌され、0.1%でも6時間後にはゼロになり、1%では3時間後にゼロになった。蛍光灯を照射すると可視光化とOHラジカルの複合的発生により（過酸化水素と二酸化チタンから）暗所よりも短時間で滅菌された。ブラックライトでは光量が多いこともあって効果は顕著で0.1%でも1時間後にはゼロになった。比較例として過酸化水素のみ（他のものを除いて）では1%で蛍光灯下で6時間後でも700個、二酸化チタンのみでは同様条件で800個であった。また、表2に示されるように、MRSA菌でも大腸菌とほぼ同様の結果であった。やはりブラックライトで最も効果があるが、蛍光灯でも十分実用性のある結果が得られている。可視光化とOHラジカルの発生が十分に行われている。更に、表3のようにアパタイト/TiO₂の量を増やすと菌数は早く減少することがわかった。

【0038】実施例2

（照射用ランプを具備した滅菌システム）上記実施例1に記載の複合材料を被覆したガラス製の水槽、蓋部材、光照射ランプを準備し、これらを組み合わせて滅菌システムを作製した（図1）。光照射ランプとしてブラックライトを使用した。次に、使用した歯科用ドリル（直径3mm、長さ5cm）を水で軽く洗った後、この水槽に入れた。蓋をしてブラックライトを照射し10分後に溶液をサンプリングし、培養した。当初25℃であったが水の温度は40℃に上昇した。その結果、一般細菌はゼロであり、上記滅菌システムは高い滅菌作用を有することがわかった。これに対して、水に入れて同様にした場合10万個であった。

【0039】実施例3

（噴霧用スプレー）過炭酸Na 30 ppmと二酸化チタン（MT150A）30 ppm、ピロリン酸Na 1%を混合して複合材料を調製した。この粉末を水100mlに溶かしてスプレー剤を調製した後、これをスプレー装置に収容した。上記スプレーを用いて、上記複合材料を

室内（52m²）に噴霧することで除菌を行った。図2にその結果を示す。室内は600Lxの蛍光灯があった。上記スプレーの前に、室内大気中の浮遊細菌をエアサンプラーにより採取し培養したところ、室内浮遊菌は0.2~0.7個であった。次に、上記複合材料をスプレー装置により噴霧し、1時間後、再度、大気を採取し培養した。培養方法としてゼラチンフィルターにより菌を採取し、これを培地にはりつけ、24時間培養した。その結果、当初1リットル中0.2~0.7個あった浮遊細菌が1ヶ所を除いて0になった。

【0040】実施例4

（二酸化チタンと過酸化水素の併用）

（1）複合材料の調製

擬似体液2リットルに硝酸亜鉛14mgを添加し、これに二酸化チタン（テイカ（株）製、MT150A、15nm）を2g加えた。擬似体液の組成は、Na⁺ 145.0、K⁺ 4.2、Mg²⁺ 0.5、Ca²⁺ 0.9、Cl⁻ 141.0、HCO₃⁻ 0、HPO₄²⁻ 9.5、SO₄²⁻ 0（mM）であった。37℃に保持し、1時間熟成し、光活性のあるアパタイトを被覆した二酸化チタンを作製した。紫外可視光反射率を測定したところ、アパタイトは300から200nmに吸収があり光活性があることが分かった。この活性アパタイト二酸化チタン0.06gと過炭酸ナトリウム3g、ケイ酸マグネシウム1gを混合した（活性アパタイト二酸化チタン）。これをシャーレに均等に延ばし、5リットルのテドラーバックにいれ、100PPMのホルムアルデヒド（窒素中）を満たした。比較として、活性アパタイト二酸化チタンの代わりに二酸化チタン、アパタイトを被覆した二酸化チタン（アパタイト二酸化チタン；硝酸亜鉛を加えない以外は、上記複合材料の作製法と同じ）を用いた。

【0041】（2）光触媒活性

ブラックライト（1mW/cm²）を0~5時間照射して、ホルムアルデヒドの濃度を測定した。その結果を以下に示す。

当初 1時間 3時間 5時間

活性アパタイト二酸化チタン	100	0	0	0
二酸化チタン	100	20	2	0
アパタイト二酸化チタン	100	10	0	0

上記活性アパタイト二酸化チタンで、硝酸亜鉛の代わりに硫酸鉄を14mg加えて活性アパタイト二酸化チタンを作製した他、クエン酸を1g混合する以外は上記と同

様にして、ブラックライトを照射して行ったところ、10分後に0ppmに減少した。また、暗所の場合のホルムアルデヒドの濃度を測定した結果を以下に示す。

	当初	1時間	3時間	5時間
活性アパタイト二酸化チタン	100	20	20	10
二酸化チタン	100	70	60	50
アパタイト二酸化チタン	100	30	25	20

【0042】実施例5

A：トリポリリン酸Naを20g、B：メタケイ酸Naを10g、C：MT-150Aを0.3g、D：過ホウ酸Naを10g、準備し、まず、CとDを混合し、次いで、AとBを加えて、水1lに溶解して抗菌剤を調製した。これを、夏期にビルのクリーニングタワー冷却水に0.1%の濃度で投入し、9日間の移動後に採水し、レジオネラ菌数をレジオネラ症防止指針（冷却遠心濃縮法）に従って調べた。その結果を図3に示す。その結果、レジオネラ菌は検出されなかった。尚、図中、「冷却水」は、抗菌剤を投入しない比較例を示す。

【0043】

【発明の効果】本発明は、二酸化チタンに代表される光触媒と過酸化物を含む可視光により活性化する複合材料による滅菌方法に係るものであり、本発明により、1) 紫外線、可視光線により顕著な滅菌効果があり、OHフリーラジカルが発生し、これが細菌の膜脂質やDNA、細菌を攻撃破壊する、2) 光照射しなくても過酸化化物から発生するOHラジカルにより滅菌が可能である、3) 耐性菌が出来ない、4) 短時間で安全に滅菌でき、食品や医療用具の滅菌も可能であり、室内等に噴霧しても人体に問題がない、5) 滅菌と有機物の分解が同時に出来

るため、脱臭や有害化学物質の除去、防汚や、漂白、汚れの洗浄などと滅菌がこの複合材料だけで可能になる、6) 水中、例えば風呂やプールでは、従来使用している次亜塩素酸やさらし粉の使用をなくせるか、もしくは減らせるため、人体への害、例えば、アトピーや皮膚への刺激を回避できる、7) 水溶液でなく粉末で提供出来るため、どこでも持ち運べ、簡単に用いることが出来るとともに、これを水に溶かして使うこともでき、壁や建材に塗布したり、建築材料に混ぜて使用出来る、8) 特にアパタイトを被覆した二酸化チタンは樹脂や入れ歯のアクリル樹脂や紙、繊維にも混合できる、9) スプレー缶にしたり、コンプレッサーにより噴霧したり、塗料として塗布したり、水に溶かして使用することが出来る、10) 大腸菌や院内感染菌を100%除去できる今までにない優れた効果を有し、かつ安全な材料である、という格別の効果が得られる。

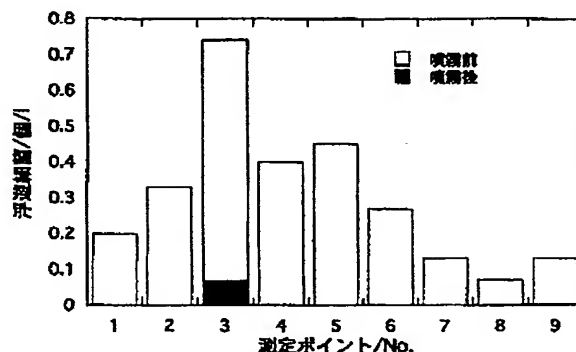
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の滅菌システムの一例を示す。

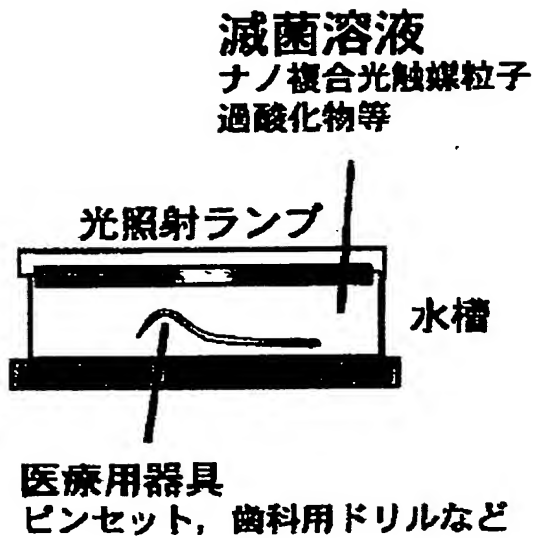
【図2】本発明のスプレー剤の噴霧前／噴霧後の浮遊細菌数を示す。

【図3】レジオネラ菌検出結果を示す。

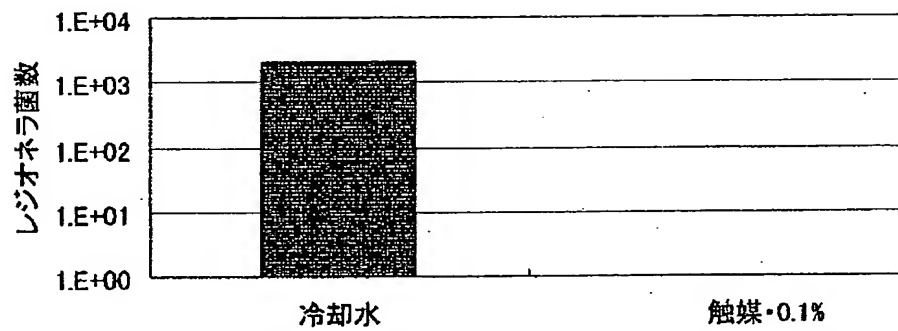
【図2】



【図1】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7		識別記号	F I	テマコード (参考)
A 0 1 N	59/14		A 0 1 N 59/14	4 H 0 1 1
A 6 1 L	2/08		A 6 1 L 2/08	
	2/10		2/10	
	2/16		2/16	Z
	2/22		2/22	
	9/00		9/00	C
	9/04		9/04	
	9/20		9/20	
B 0 1 J	35/02		B 0 1 J 35/02	J
C 0 2 F	1/30		C 0 2 F 1/30	
	1/32		1/32	
	1/72	1 0 1	1/72	1 0 1

F ターム(参考) 4C058 AA05 AA06 AA12 BB06 BB07
JJ02 JJ22 KK02 KK05
4C080 AA07 BB05 BB08 CC01 KK06
MM01 MM02 NN01
4D037 AA01 AB03 BA17 BA18
4D050 AA01 AB06 BB01 BC04 BC09
BD02
4G069 AA02 AA03 AA08 AA11 BA04B
BA21B BA48A BB06B BB14B
BC02B BC09B BC10B BC35B
BD03B BD05B CA10 EB18X
EC22X EE01
4H011 AA02 AA03 BA01 BA06 BB18
BC18 DA15 DA21 DB05 DE15
DF04